

Hornification에 따른 TOCN 에어로겔 흡착 거동의 변화

김선유^{1,2} · 이가현² · 유동훈^{1,2} · 김형섭^{1,2†}

¹건국대학교 재료공학 첨단소재융합 전공, ²건국대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Hornification on the Adsorption Behavior of TOCN Aerogel

Suhnue Kim^{1,2}, Gahyeon Lee², Dong Hoon You^{1,2}, and Hyungsup Kim^{1,2†}

¹Advanced Materials Program, Department of Materials Science and Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Konkuk University, Seoul 05029, Korea

[†]Corresponding Author: Hyungsup Kim
E-mail: iconclast@konkuk.ac.kr

Received March 23, 2025

Revised April 9, 2025

Accepted April 24, 2025

© 2025 The Korean Fiber Society

Abstract: In this study, the influence of carboxymethyl cellulose(CMC) on the structure and adsorption behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibril(TOCN) based aerogel was investigated. The rheological and precipitation observations strongly supported the prevention of TOCN hornification by CMC. The SEM images of prepared aerogel confirmed the dense pore structure owing to low hornification of TOCN. The adsorption behaviors of the fabricated aerogels were isothermally and kinetically studied using methylene blue(MB) as a cationic model dye. CMC added TOCN aerogel showed the highest maximum adsorption capacity (208.07 mg·g⁻¹) towards MB due to the dense pore structure and maintained the adsorption performance after 5 repeated adsorption cycles. The effect of TOCN hornification was an important parameter on the TOCN aerogel structure and adsorption performance.

Keywords: TOCN, CMC, hornification, adsorption behavior, aerogel

1. 서 론

산업용 폐수는 다양한 유해 화학물질과 중금속을 포함하고 있어 적절한 처리없이 방류될 경우 심각한 환경 문제를 야기할 수 있다[1-3]. 이러한 문제점들을 방지하기 위하여 여과, 침전, 이온 교환, 흡착 등 다양한 수처리 기술들이 연구되고 있다[4,5]. 이 중 흡착은 낮은 비용, 공정 설계의 단순성 그리고 오염물질 제거 효율성 등 여러 가지 장점을 가진 기술로 널리 주목받고 있다[6,7]. 특히, 다른 수처리 기술과 비교하여 오염물질의 크기 및 전위 등의 특성에 제약을 받지 않는 높은 범용성을 가진다[8].

셀룰로스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 고분자로, 지속 가능하고 재생 가능한 친환경 재료이다[9,10]. 그 중 나노셀룰로스는 식물, 동물, 미생물 등 다양한 생물자원에서 추출되거나 분리된 나노 크기의 셀룰로스 물질로 높은 역학적 특성, 우수한 화학적 안정성, 넓은 비표면적 그리고 큰 종횡비를 가지고 있어 다양한 분야에서 주목받고 있다. 특히 표면의 다수의 하이드록시기 치환을 통한 기능

화가 용이하여 응용분야의 확장이 가능하다[11,12]. 템포 산화 처리 셀룰로스 나노 섬유(TEMPO-oxidized cellulose nanofibril, TOCN)는 셀룰로스의 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical 산화 과정을 통하여 제조된 나노 섬유로, 표면에 존재하는 카르복시기로 인하여 음전위를 띠게 된다. 이러한 특성으로 양전위를 띠는 오염물과의 강한 정전기적 상호작용을 통하여 높은 흡착 효율을 보인다[13-15].

에어로겔은 넓은 비표면적과 낮은 밀도를 갖는 다공성 물질로, 흡착 분야에서 많은 관심을 받고 있다. TOCN 또한 큰 종횡비와 분자 간·분자 내 풍부한 수소결합으로 인하여 에어로겔 제조가 용이하다. Wang 등은 동결건조 온도에 따라 제조된 TOCN 에어로겔을 활용하여 독성 유기 용매를 흡착하였고, Li 등은 TOCN과 전분, 탄산칼슘 나노 입자 그리고 아크릴아마이드 복합체 에어로겔을 제조하여 양이온성 및 음이온성 염료에 대한 흡착 거동을 분석하였다[4,16,17].

나노셀룰로스는 건조 과정 중 미세섬유들 사이에 다수의 수소결합이 형성되면서 고분자 간 응집이 일어나는 것으로

알려져 있다. 이와 같은 현상은 일반적으로 hornification으로 불리며 에어로겔 제조 과정에서의 hornification은 에어로겔의 다공성 구조 형성을 저해한다[18,19]. 따라서 hornification을 제어하거나 완화하는 기술은 TOCN 기반 에어로겔의 구조적 안정성과 기능성을 확보하는 데 있어 중요한 문제이다. 선행 연구 결과에 따르면 카르복시메틸 셀룰로스(carboxymethyl cellulose, CMC)는 셀룰로스와 복합화 하였을 때 셀룰로스 표면을 감싸 hornification을 방지하는 것으로 알려져 있다[19].

본 연구에서는 우수한 흡착 성능을 보이는 TOCN/CMC 복합 에어로겔을 제조하고자 하였다. 특히, CMC를 도입하여 TOCN 기반 에어로겔의 건조 과정 중 발생하는 hornification 현상을 완화하고, 이에 따른 기공 구조 및 흡착 성능의 변화를 확인하였다. 이를 통하여 hornification이 흡착제의 성능에 미치는 영향을 체계적으로 분석하고자 하였으며, 이는 구조적 안정성과 우수한 흡착 효율을 동시에 갖춘 셀룰로스 기반 친환경 흡착제 개발을 위한 기초 자료로 활용될 수 있다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 TOCN(평균 직경 1–10 nm, 카르복시기 치환도 1.7 mmol·g⁻¹)은 (주)ANPOLY(대한민국)에서 구매하였다. CMC(분자량 250 kDa, D.S.: 0.7, 1.2), 염산, 구연산 그리고 메틸렌 블루(methylene blue, MB) 모두 시그마알드리치(USA)에서 구매하였다. 모든 시료는 추가적인 처리 과정없이 사용되었다.

2.2. 시료 준비

1.4 wt%의 TOCN 수분산액과 치환도가 다른 CMC 1.4 wt% 수용액을 각각 준비한 후, 동일한 부피비(50:50)로 균일하게 혼합하였다. 각각의 분산액을 플라스틱 튜브에 3 ml씩 주입하고 영하 15 °C에서 24시간동안 냉동하였다. 1 M 구연산 수용액을 제조하여 냉동시킨 TOCN/CMC 시료에 1 ml씩 주입한 후 24시간 동안 실온에서 해동하였다. 과량의 구연산을 제거하기 위하여 시료를 증류수로 세척한 후 영하 78 °C에서 48시간 동안 동결 건조하였다. 비교를 위하여 TOCN 에어로겔은 CMC 혼합없이 동일한 방법으로 제조하였다. 순수 TOCN 에어로겔은 TA, 치환도가 낮은 CMC가 첨가된 경우 TCA-L, 치환도가 높은 CMC가 첨가된 시료는 TCA-H로 명명하였다.

2.3. 특성분석

푸리에 변환 적외선 분광법(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT/IR-4100, attenuated total reflectance mode,

Jasco, Japan)을 통하여 제조된 에어로겔의 화학적 조성을 분석하였고, 제타 전위 분석기(Zeta potential analyzer, ELSZ-2000S, Otsuka Electronics Co., Japan)를 이용하여 에어로겔의 제타 전위 변화를 측정하였다. CMC가 TOCN의 hornification 방지에 미치는 영향을 확인하기 위하여 제조된 에어로겔을 미세 분쇄기(RT-02, Rong Tsong Precision Technology Co., Taiwan)를 활용하여 분쇄한 후, 초음파 균질기(JY92-IIN, Ningbo Scientz Biotechnology Co., Ltd., China)를 활용하여 1.4 wt% 수분산액을 제조하였다. 동결 건조 전·후 분산액의 유변학적 거동은 응력 조절형 유변 분석장치(Stress-Controlled Rheometer, HAAKE RheoStress-1, Thermo Scientific, USA)를 통하여 측정하였다. 유변 거동 측정을 위하여 60 mm 직경의 평행판을 사용하여 TOCN, TOCN/CMC 분산액과 제조된 에어로겔 분산액의 유변 거동을 측정하였으며, 정적 유동 시험(steady shear flow test)은 0.01–100 s⁻¹의 범위에서 측정하였다. 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SU8010, Hitachi, Japan)을 통하여 제조된 에어로겔의 미세구조를 관찰하였다.

2.4. 흡착 거동

양이온성 염료인 MB를 모델 물질로 사용하여 각 시료의 오염물질 흡착거동을 확인하였다. 준비된 에어로겔을 염료 수용액에 침지하여 흡착시킨 후, 수용액 내 잔존한 MB의 농도를 UV-vis 분광법(UV-vis spectroscopy, Cary 60 UV/vis spectrophotometer, Agilent Technologies, USA)을 이용하여 측정하였다.

등온 흡착 거동 분석을 위하여 5–300 ppm의 다양한 농도를 가진 MB수용액에 에어로겔을 24시간 동안 침지시켰다. 흡착용량 q_e 는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (1)$$

C_0 는 초기 MB 농도, C_e 는 평형 상태에서의 MB 농도, V 는 현탁액의 부피, m 은 사용된 흡착제의 질량을 의미한다. 에어로겔들의 흡착 기작을 확인하기 위하여 실험 값을 식 (2)를 이용하여 Langmuir 모델에, 식 (3)을 이용하여 Freundlich 모델에 피팅하였다.

Langmuir 등온흡착 모델:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Freundlich 등온흡착 모델:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

q_e 는 단일층 흡착 용량, q_m 은 최대 흡착 용량, K_L 은 흡착

속도와 관련된 Langmuir 상수, K_f 와 n 은 흡착제와 흡착질 간의 상호작용에 관련된 Freundlich 상수이다.

동역학적 흡착 거동 분석을 위하여 100 ppm MB 수용액에 시료를 침지시킨 후 15분에서 1440분까지 순차적으로 흡착량을 측정하였다. Pseudo first order(식 (4)), pseudo second order(식 (5)), 그리고 Elovich(식 (6)) 세 가지 모델에 대하여 흡착 데이터들을 피팅하였다.

Pseudo first order:

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (4)$$

Pseudo-second order:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Elovich:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (6)$$

q_t 는 시간 t 에서의 MB 흡착 용량, k_1 과 k_2 는 각각 pseudo-first order와 pseudo-second order의 속도 상수, α 는 초기 흡착 속도 그리고 β 는 화학적 흡착에서의 활성화 에너지와 연관되어 있다.

2.5. 재사용성 시험

시료의 재사용성은 흡착 이후의 에어로겔을 0.1 M 염산 용액(50 ml)으로 이온 교환을 통하여 세척한 후 확인하였다. 세척된 시료는 pH가 중성에 도달할 때까지 증류수에 침지 한 후 오븐에서 건조하여 다음 흡착 주기에 사용되었다. 재사용 시험은 20 ppm 염료 수용액에서 총 5회 반복되었으며, 잔류 염료의 농도는 UV-vis 분광법을 이용하여 측

정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1(a)는 순수 TOCN과 CMC, 그리고 제조된 에어로겔들의 기능기를 FT-IR 측정을 통하여 분석한 결과이다. 모든 샘플에서 셀룰로스의 특징적인 3300 cm^{-1} 부근에서의 하이드록시기(-OH) 신축 진동에 의한 피크와 2900 cm^{-1} 에서의 C-H 신축 진동에 의한 피크가 나타났다. 순수 TOCN 및 CMC 파우더에서 나타나는 1600 cm^{-1} 근처의 피크는 에스테르기(-COO⁻)에 의한 피크로 에어로겔 제조 이후 해당 피크의 위치가 약 1750 cm^{-1} 로 이동되는 것이 관찰되었다. 이는 에어로겔 제조 과정에서 에스테르기가 카르복시기(-COOH)로 치환되고 고분자들 간의 수소결합이 활발해짐에 따라 발생한 결과로 판단된다[20]. CMC에서 나타났던 1415 cm^{-1} 의 피크도 이와 마찬가지로 에스테르기에 의한 피크로 에어로겔 제조 과정에서 소실되었고, 1323 cm^{-1} 에 나타났던 하이드록시기에 의한 피크는 고분자 간의 수소결합이 활발해짐에 따라 에어로겔에서는 더욱 넓은 진동수에 걸쳐 피크가 나타났다. 위 결과를 토대로 제조된 에어로겔 내에 TOCN과 CMC가 강한 수소결합을 형성하고 있음을 확인하였다.

Figure 1(b)에 제조된 에어로겔의 전위 변화를 확인하기 위하여 제타 전위 측정 결과를 나타냈다. TOCN은 약 -40 mV의 제타 전위 값을 보였으며, 이는 표면의 카르복시기에 의한 결과로 해석된다. CMC도 TOCN과 마찬가지로 표면의 카복시메틸기로부터 기인한 큰 음전위를 띠었다[21, 22]. 또한 CMC가 TOCN보다 치환도가 높기 때문에 더 큰 음의 제타 전위를 띤 것으로 판단된다. 에어로겔로 제조한 이후 TA는 TOCN보다 더 큰 -63.28 mV의 제타 전위 값을 가졌으며, CMC가 첨가된 경우 제타 전위의 절댓값이 커졌고 CMC의 치환도가 높을수록 그 차이는 더욱 증가하였다.

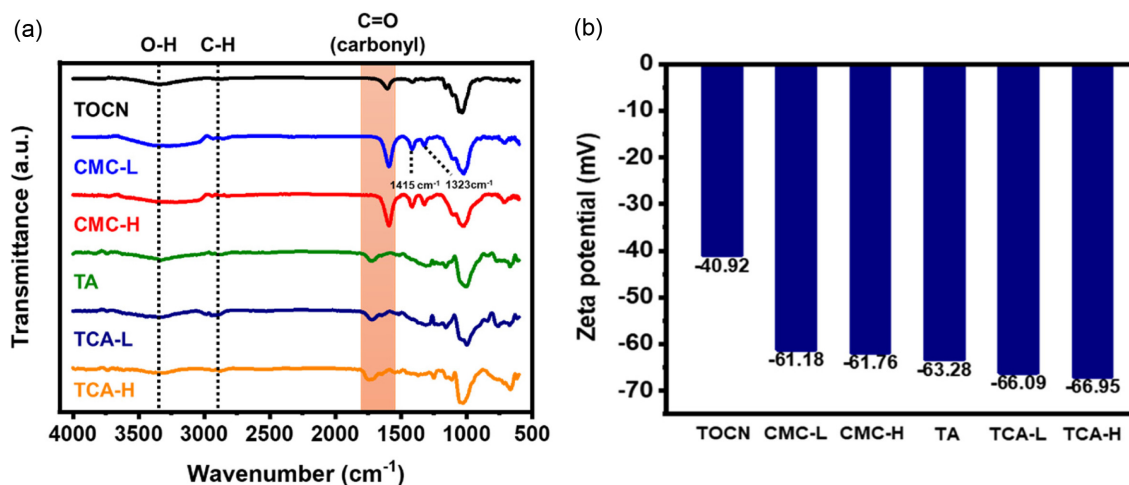


Figure 1. Physicochemical characterization of the TOCN, CMCs, and fabricated aerogels (a) FT-IR spectra and (b) zeta potential values.

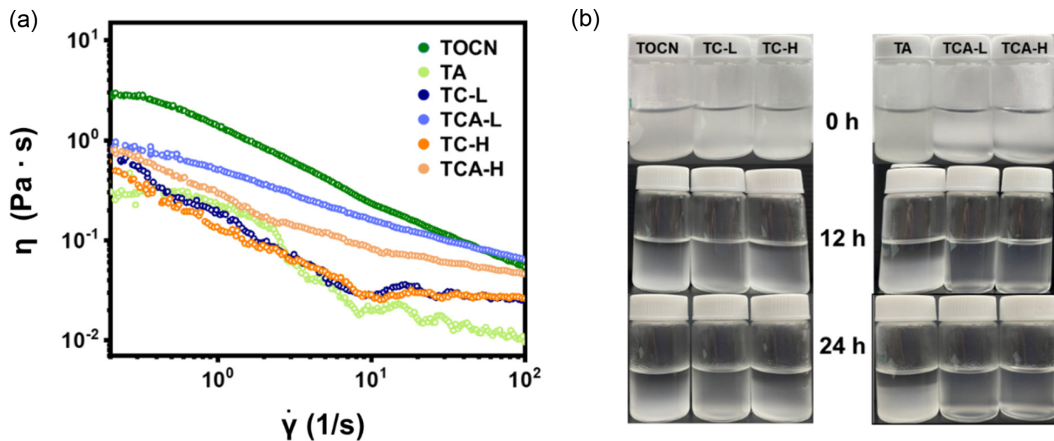


Figure 2. Effect of CMC on the hornification of TOCN (a) apparent viscosity and (b) sedimentation test results of pristine suspensions and aerogel suspensions.

이는 TOCN보다 더 큰 제타전위를 갖는 CMC가 첨가되어 나타난 결과로 해석된다. 이와 같이 제조된 에어로겔의 큰 음의 제타 전위는 양이온성 염료 및 오염물에 대한 제조된 에어로겔의 우수한 흡착 가능성을 보여준다.

CMC가 에어로겔 내에서 TOCN의 hornification에 미치는 영향을 확인하기 위하여 순수 TOCN 및 CMC 분산액과 제조된 에어로겔 분산액들의 레오미터를 활용한 정적 유동 시험과 시간에 따른 침전 거동을 확인하여 Figure 2(a),(b)에 나타내었다. Figure 2(a)에서 TOCN의 경우 에어로겔 제조 이후에 분산액의 점도가 감소하였다. 이는 에어로겔 제조 과정에서 hornification에 의하여 고분자 간의 응집이 발생하여 유동 과정 중 고분자 간의 마찰이 줄어든 결과로 해석된다[23]. 이와 달리 CMC가 첨가된 에어로겔의 경우 CMC의 치환도에 관계없이 TOCN의 hornification을 방지하였으며, 이에 따라 순수 분산액과 에어로겔 분산액 간의 큰 점도 차이는 보이지 않았다.

Figure 2(b)의 이미지에서 보이는 것과 같이 CMC의 첨가 여부 및 치환도에 관계없이 에어로겔 제조 이전의 분산액은 24시간 이후에도 안정적인 분산상을 유지하고 있음을 확인하였다. 이는 TOCN과 CMC 표면의 음전위로부터 기인한 고분자 간의 반발력으로 인하여 응집이 발생하지 않

은 결과이다. CMC가 첨가된 에어로겔 분산액은 24시간 이후에도 안정적인 분산상을 유지한 반면 TA 분산액은 24시간 이후에 침전이 발생하였다. 이는 Figure 2(a)에서 설명한 것과 마찬가지로 TOCN 고분자 간의 응집으로 인하여 분산성이 떨어진 결과로 해석된다. 이와 같은 CMC 첨가에 따른 TOCN의 hornification 방지는 제조된 에어로겔의 모폴로지와 흡착 거동에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Figure 3(a)–(c)는 제조된 에어로겔들의 SEM 이미지를 보여준다. 모든 샘플들은 일반적인 에어로겔과 마찬가지로 3D 네트워크 구조를 갖는 다공성의 벌집 형태의 구조를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 이는 동결 건조 과정에서 얼음 결정 성장에 따라 TOCN 및 CMC가 물과 상분리가 일어나 나타난 결과이다. CMC가 첨가된 에어로겔은 치환도에 관계없이 TA보다 더 밀집된 기공 구조를 보였다. TA의 경우 에어로겔 제조 과정에서 hornification이 발생하였고 이에 따라 더 큰 기공 구조를 갖게 된 것으로 해석된다. 이와 반대로 CMC가 첨가된 경우 TOCN 간의 hornification이 방지되면서 제조된 에어로겔에서 더욱 밀집한 구조를 유지하였다. 이러한 에어로겔의 기공 구조 변화는 흡착 거동에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Figure 4 (a)–(c)에 제조된 에어로겔들의 25 °C에서의 MB

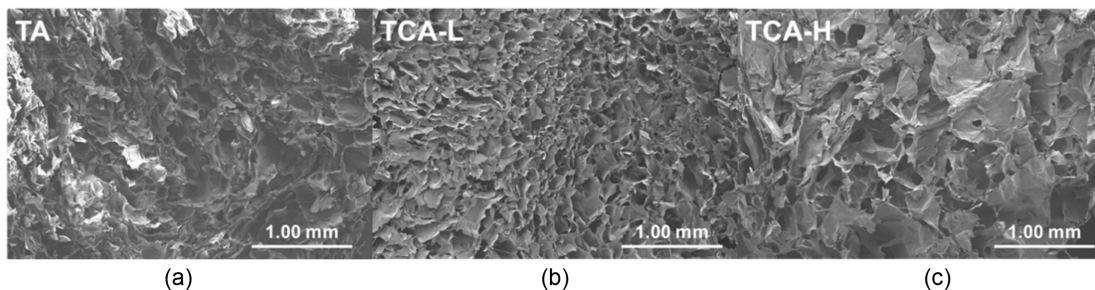


Figure 3. SEM images of (a) TA, (b) TCA-L, and (c) TCA-H.

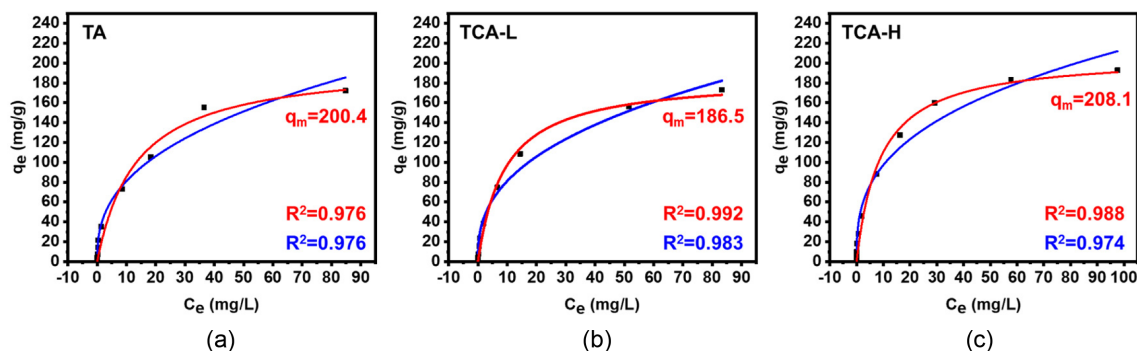


Figure 4. Adsorption isotherms of (a) TA, (b) TCA-L, and (c) TCA-H toward MB. Red solid line: Langmuir model fitting, blue solid line: Freundlich model fitting, respectively; coefficient value(R^2) of each model is shown with the same color.

Table 1. Isotherm parameters of Langmuir adsorption isotherm toward MB

Isotherm model	Parameter	TA	TCA-L	TCA-H
Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	200.48	186.50	208.07
	K_L (L·mg ⁻¹)	0.0743	0.1088	0.1129
	R^2	0.976	0.992	0.988

에 대한 등온 흡착 거동을 나타냈다. 모든 에어로겔들은 Freundlich 모델 보다 Langmuir 모델에 대하여 더 높은 결정계수 값을 보였다. Langmuir 모델은 일반적으로 모든 흡착 사이트의 에너지 상태가 동일한 단분자층 흡착을 설명한다[24]. Langmuir 모델 피팅을 통하여 계산된 각 에어로겔들의 파라미터들을 Table 1에 나타냈고 에어로겔들의 MB 흡착 친화도를 확인하기 위하여 R_L 값을 식 (7)을 통하여 계산하였다.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

K_L 은 Langmuir 피팅으로부터 계산된 Langmuir 상수로 흡착 속도와 용량과 관련되어 있으며, C_0 는 초기 MB의 농

도를 의미한다. 모든 에어로겔들은 0과 1 사이의 R_L 값을 보였으며 이는 MB의 흡착이 자발적으로 일어남을 의미한다[25]. Figure 1(b)에서 나타낸 바와 같이 제조된 모든 에어로겔들은 약 -60 mV 이상의 큰 음의 제타 전위를 가졌기 때문에 양이온성 염료인 MB와의 강한 정전기적 인력으로 인하여 자발적으로 흡착이 일어났을 것으로 판단된다.

각 에어로겔들의 q_m 값을 비교한 결과 CMC의 치환도에 따라 다른 경향성을 보였다. 치환도가 낮은 CMC가 첨가된 경우 TA보다 흡착 용량이 감소한 반면, TCA-H는 흡착 용량이 증가하였다. CMC 첨가에 따라 TOCN의 hornification이 감소되어 더 작은 기공들이 많이 발달되었으며, 비표면적이 증가하였을 것으로 추정된다. 이에 따라 증가된 비표면적으로 인하여 흡착 용량이 증가한 것으로 해석된다. 치환도가 낮은 CMC가 첨가된 에어로겔에서 흡착 용량이 감소하는 원인에 대하여서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Figure 5(a)–(c)에 각 에어로겔들의 동역학적 흡착을 비교하기 위하여 시간에 따른 흡착 거동을 나타냈다. pseudo-second order 모델을 따랐으며, 관련된 파라미터들을 Table 2에 나타냈다. 이는 제조된 에어로겔들이 모두 화학적인 상호작용을 통하여 흡착이 이루어졌음을 의미한다[26]. 앞선

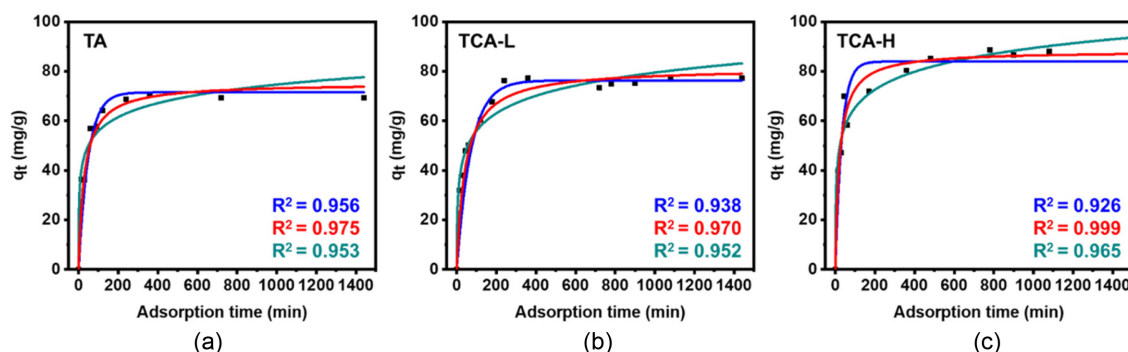


Figure 5. Adsorption kinetics of (a) TA, (b) TCA-L, and (c) TCA-H toward MB. Blue solid line: Pseudo-first order, red solid line: Pseudo-second order, and cyan solid line: Elovich model fitting; coefficient value(R^2) of each model is shown with the same color.

Table 2. Adsorption kinetic parameters for pseudo-second order model toward MB

Kinetic model	Parameter	TA	TCA-L	TCA-H
Pseudo-second order	q_e (mg·g ⁻¹)	71.95	79.34	88.71
	k_2 (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	$13.930 \cdot 10^{-4}$	$6.333 \cdot 10^{-4}$	$3.632 \cdot 10^{-4}$
	R^2	0.975	0.970	0.999

등은 흡착 거동에서 설명한 바와 같이 모든 에어로겔들은 MB의 양전위와 TOCN 및 CMC의 음전위 사이의 정전기적 인력으로 인하여 흡착이 이루어졌기 때문으로 판단된다.

TA의 경우 흡착 평형에 도달하기까지 4시간이 걸린 반면 TCA-L은 8시간, TCA-H는 12시간이 소요되었다. 이에 따라 pseudo-second order 모델을 통하여 계산된 k_2 값이 TA에서 가장 크고 CMC 첨가에 따라 감소하는 경향성을 보였다. 이러한 흡착 평형 도달 시간의 차이는 제조된 에어로겔 내부의 복잡한 구조로 인한 결과로 해석되며, CMC 첨가에 따라 더 작은 기공들이 많이 생성되며 MB 분자가 내부까지 침투하는 데에 어려움이 있었던 것으로 판단된다.

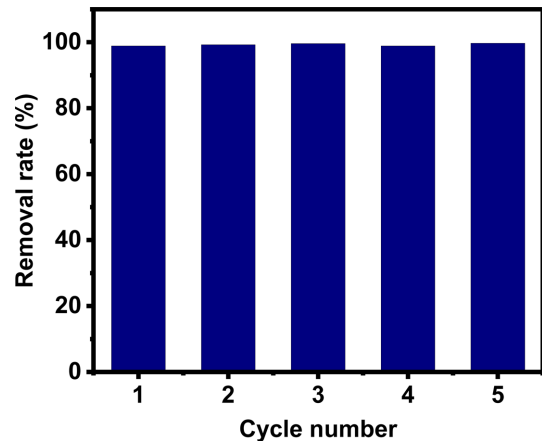
Figure 6(a)–(c)에 도식화하였고, 각 phase에서의 속도 상수와 결정계수를 Table 3에 나타냈다. 모든 샘플들에 대하여 흡착 속도에 따라 phase 1(film diffusion), phase 2(internal diffusion), 그리고 phase 3(adsorption equilibrium) 구간으로 나누었다.

Phase 1에서는 에어로겔들이 굉장히 빠른 속도로 MB를 흡착하며, 높은 $k_{1w\&m}$ 값을 보였다. 이 과정동안 TA는 평형에 도달하였을 때 대비 82%의 MB를 흡착하였으며, TCA-L은 55%, TCA-H는 66%를 흡착하였다. 모든 에어로겔에 대해서 MB가 정전기적 인력으로 인하여 흡착이 이루어졌고, 그 중에서도 큰 기공 크기 분포를 갖는 TA에서 더욱 더 흡착이 빠르게 일어난 것으로 판단된다.

Phase 2에서 CMC가 첨가된 복합 에어로겔들에서 TA에 비하여 더 긴 시간 동안 MB가 내부로 흡착됨을 확인하였다. CMC가 첨가된 경우 에어로겔에 더 작은 크기의 기공들이 발달되었으며, 그 결과 MB가 내부로 확산되는데 어

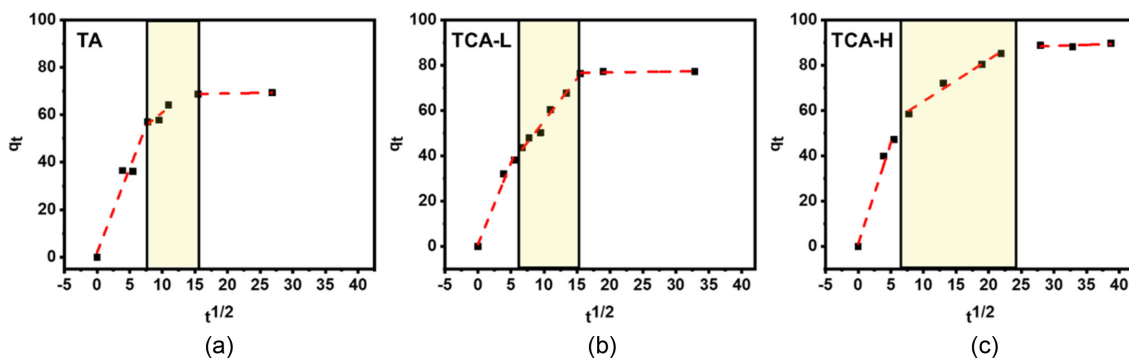
Table 3. Adsorption kinetic parameters for intra-particle diffusion model for MB

Kinetic model	Phase	Parameter	TA	TCA-L	TCA-H
Intra-particle diffusion	1	$k_{1w\&m}$ (mg·g ⁻¹ ·t ^{1/2})	7.091	7.191	8.921
		R^2	0.955	0.980	0.979
	2	$k_{2w\&m}$ (mg·g ⁻¹ ·t ^{1/2})	2.226	3.735	1.841
		R^2	0.795	0.982	0.979
	3	$k_{3w\&m}$ (mg·g ⁻¹ ·t ^{1/2})	0.046	0.035	0.093
		R^2	0.999	0.0395	0.381

**Figure 7.** Recycle test results of TCA-H toward MB for 5 sequential cycles. Initial dye concentration: 20 ppm, temperature: 25 °C, time: 24 h.

려움이 있었던 것으로 생각된다. TCA-H가 가장 작은 크기 분포를 보였기 때문에 내부 확산 속도가 가장 느리게 나타났다.

Phase 3에서는 MB의 흡착과 탈착이 동시에 발생하며 평형에 도달하였다. 따라서 흡착된 MB의 양은 이 구간에서 변화하지 않았다. 결과적으로 CMC가 첨가된 에어로겔의 경우 더 작고 복잡한 구조의 기공들이 발달되었으며, MB에 대한 흡착 속도가 더 느리게 나타난 것으로 판단된다.

**Figure 6.** Intra-particle diffusion model plots of (a) TA, (b) TCA-L, and (c) TCA-H toward MB.

재사용 가능성을 탐구하기 위하여 제조된 에어로겔 중 가장 높은 흡착 효율을 보인 TCA-H에 대하여 5번의 흡착 주기 동안의 흡착량을 Figure 7에 나타냈다. TCA-H는 20 ppm MB 수용액에 대해서 5번의 반복 과정 동안 모두 99% 이상의 높은 흡착 용량을 보였다. 이러한 결과를 토대로 치환도가 높은 CMC가 첨가된 경우 높은 흡착 용량을 도달함과 동시에, 구조적 안정성을 가지고 있어 5번 이상 재사용이 가능한 에어로겔이 제조되었음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 CMC 첨가가 TOCN 기반 에어로겔의 hornification과 흡착에 미치는 영향을 분석하였다. 제조된 에어로겔의 유연학적 거동과 분산 안정성을 통하여 CMC가 TOCN의 hornification을 방지하였음을 확인하였다. 그 결과 TA는 넓은 기공 구조를 가진 반면 CMC가 첨가된 에어로겔의 경우 더 밀집한 기공 구조가 발달되었으며 이러한 모폴로지 차이는 에어로겔의 흡착 성능에 영향을 미쳤다. 제조된 에어로겔은 TOCN의 카르복시기와 CMC의 카르복시메틸기로부터 기인한 음전하로 인하여 양이온성 염료인 MB에 대하여 우수한 흡착 성능을 보였다. 에어로겔들의 등온 흡착 거동을 비교한 결과 치환도가 높은 CMC가 첨가된 에어로겔은 TOCN만으로 이루어진 에어로겔보다 더 높은 $208.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 최대 흡착 용량을 보였다. 이는 TOCN의 hornification 방지로 비표면적이 증가하였기 때문으로 추정된다. 에어로겔의 동역학적 흡착 거동과 intra-particle diffusion 모델 피팅을 통하여 CMC가 첨가된 경우 에어로겔 내부의 작은 기공 크기와 복잡한 구조로 인하여 TA 대비 흡착 속도가 더 느림을 확인하였다. 가장 높은 흡착 용량을 나타낸 치환도가 높은 CMC가 첨가된 에어로겔은 5번의 흡착 주기 동안 99% 이상의 높은 MB 제거율을 보였으며 CMC의 첨가를 통하여 우수한 흡착 용량을 보이며 재사용성도 높은 친환경성 흡착제의 제조를 확인하였다. 이러한 연구 결과는 셀룰로스 기반의 흡착제 제조 연구에 기반 자료로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 2024년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (RS-2024-00410875, 2024년 산업혁신인재성장지원사업).

본 연구는 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2020R1I1A2069032).

References

1. A. Jebin, A. Thakur, and A. Goyal, "Biological Treatment of Industrial Wastewater", RSC, London, 2021, pp.1–14.
2. R. Shrestha, S. Ban, S. Devkota, S. Sharma, R. Joshi, A. P. Tiwari, H. Y. Kim, and M. K. Joshi, "Technological Trends in Heavy Metals Removal from Industrial Wastewater: A Review", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, **9**, 105688.
3. L. Dsikowitzky and J. Schwarzbauer, "Industrial Organic Contaminants: Identification, Toxicity and Fate in the Environment", *Environ. Chem. Lett.*, 2014, **12**, 371–386.
4. P. Li, C. Yang, X. Xu, C. Miao, T. He, B. Jiang, and W. Wu, "Preparation of Bio-based Aerogel and Its Adsorption Properties for Organic Dyes", *Gels*, 2022, **8**, 755.
5. V. K. Gupta, I. Ali, T. A. Saleh, A. Nayak, and S. Agarwal, "Chemical Treatment Technologies for Waste-water Recycling—an Overview", *RSC Adv.*, 2012, **2**, 6380–6388.
6. S. Barakan and V. Aghazadeh, "The Advantages of Clay Mineral Modification Methods for Enhancing Adsorption Efficiency in Wastewater Treatment: A Review", *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2021, **28**, 2572–2599.
7. H. Sukmana, N. Bellahsen, F. Pantoja, and C. Hodur, "Adsorption and Coagulation in Wastewater Treatment—Review", *Prog. Agric. Eng. Sci.*, 2021, **17**, 49–68.
8. M. R. Adam, M. H. D. Othman, T. A. Kurniawan, M. H. Puteh, A. Ismail, W. Khongnakorn, M. A. Rahman, and J. Jaafar, "Advances in Adsorptive Membrane Technology for Water Treatment and Resource Recovery Applications: A Critical Review", *J. Environ. Chem. Eng.*, 2022, **10**, 107633.
9. D. Klemm, B. Heublein, H. P. Fink, and A. Bohn, "Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3358–3393.
10. S. Tanpichai, A. Boonmahitthisud, N. Soykeabkaew, and L. Ongthip, "Review of the Recent Developments in All-cellulose Nanocomposites: Properties and Applications", *Carbohydr. Polym.*, 2022, **286**, 119192.
11. Y. Qi, Y. Guo, A. A. Liza, G. Yang, M. H. Sipponen, J. Guo, and H. Li, "Nanocellulose: A Review on Preparation Routes and Applications in Functional Materials", *Cellulose*, 2023, **30**, 4115–4147.
12. D. Trache, A. F. Tarchoun, M. Derradji, T. S. Hamidon, N. Masruchin, N. Brosse, and M. H. Hussin, "Nanocellulose: from Fundamentals to Advanced Applications", *Front. Chem.*, 2020, **8**, 392.
13. A. M. Rahmatika, Y. Goi, T. Kitamura, W. Widiyastuti, and T. Ogi, "TEMPO-oxidized Cellulose Nanofiber (TOCN) Decorated Macroporous Silica Particles: Synthesis, Characterization, and Their Application in Protein Adsorption", *Mater. Sci. Eng. C.*, 2019, **105**, 110033.
14. Y. Okita, S. Fujisawa, T. Saito, and A. Isogai, "TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibrils Dispersed in Organic Solvents", *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 518–522.
15. R. Song, E. Zhu, R. Hou, F. Niu, J. Bao, D. Chen, Z. Shi, Q. Yang, and C. Xiong, "Nanocellulose-based Composite Beads as the Amphoteric Adsorbent for Effective Adsorption of Cationic and Anionic Dyes", *Cellulose*, 2024, **31**, 5077–5095.

16. D. Karami, "A Review of Aerogel Applications in Adsorption and Catalysis", *J. Pet. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 3–15.
17. M. Wang, C. Shao, S. Zhou, J. Yang, and F. Xu, "Preparation of Carbon Aerogels from TEMPO-oxidized Cellulose Nanofibers for Organic Solvents Absorption", *RSC Adv.*, 2017, **7**, 38220–38230.
18. L. Salmén and J. S. Stevanic, "Effect of Drying Conditions on Cellulose Microfibril Aggregation and "Hornification"", *Cellulose*, 2018, **25**, 6333–6344.
19. C. Gong, J. Ni, C. Tian, and Z. Su, "Research in Porous Structure of Cellulose Aerogel Made from Cellulose Nanofibrils", *Int. J. Biol. Macromol.*, 2021, **172**, 573–579.
20. I. Dueramae, M. Okhawilai, P. Kasemsiri, H. Uyama, and R. Kita, "Properties Enhancement of Carboxymethyl Cellulose with Thermo-responsive Polymer as Solid Polymer Electrolyte for Zinc Ion Battery", *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 12587.
21. A. Yamaguchi, H. Sakamoto, T. Kitamura, M. Hashimoto, and S. Suye, "Structure Retention of Proteins Interacting Electrostatically With Tempo-oxidized Cellulose Nanofiber surface", *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2019, **183**, 110392.
22. W. Zhang, J. Hao, Y. Yuan, and D. Xu, "Influence of Carboxymethyl Cellulose on the Stability, Rheological Property, and In-vitro Digestion of Soy Protein Isolate (SPI)-stabilized Rice Bran Oil Emulsion", *Front. Nutr.*, 2022, **9**, 878725.
23. D. Agarwal, W. MacNaughtan, and T. J. Foster, "Interactions between Microfibrillar Cellulose and Carboxymethyl Cellulose in an Aqueous Suspension", *Carbohydr. Polym.*, 2018, **185**, 112–119.
24. C. Fu, X. Zhu, X. Dong, P. Zhao, and Z. Wang, "Study of Adsorption Property and Mechanism of Lead (II) and Cadmium (II) onto Sulfhydryl Modified Attapulgit", *Arab. J. Chem.*, 2021, **14**, 102960.
25. R. Ragadhita and A. B. D. Nandiyanto, "Curcumin Adsorption on Zinc Imidazole Framework-8 Particles: Isotherm Adsorption Using Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich Models", *J. Eng. Sci. Technol.*, 2022, **17**, 1078–1089.
26. M. Bae, H. Lee, K. Yoo, and S. Kim, "Copper (I) Selective Chemisorption on Magnetite (Fe₃O₄) over Gold (I) Ions in Chloride Solution with Cyanide", *Hydrometallurgy*, 2021, **201**, 105560.